

## 明 細 書

## 洗髪及び身体洗浄剤組成物

## 技術分野

- [0001] 本発明は、洗髪及び身体洗浄剤組成物に関し、更に詳しくは優れた清涼効果を有し、しかもその清涼効果に持続性がある洗髪及び身体洗浄剤組成物に関する。

## 背景技術

- [0002] 近年、ライフスタイルあるいは消費者のニーズが大きく変化し、日常使用される化粧品、ヘアケア製品、トイレタリー製品、入浴剤、医薬品などの各種製品は、製品に本来要求される機能のほかに、使用中あるいは使用後に清涼感が得られるような機能を付与されたものが好まれるようになってきた。そのため清涼感が得られるような種々の製品が、いろいろな形態で市販されている。清涼感は多くの場合冷感効果の付与により得られる。清涼感或いは冷感効果の付与が好ましいとされる代表的な製品としては、夏期に使用される化粧品、シャンプー、リンス、ヘアコンディショナーなどのヘアケア製品、ハンドソープ、ボディシャンプーなどのボディケア製品、パップ剤、入浴剤、虫除けスプレーなどが挙げられる。
- [0003] 従来、このような清涼感或いは冷感効果が付与された各種製品を得るため、製品中にメントール、カンファー、サリシル酸メチル、乳酸メンチル、シネオール、メントン、スペアミント、ペパーミント、イソプレゴール、3-メントキシプロパン-1, 2-ジオール、p-メンタン-3, 8-ジオール、N-置換-p-メンタン-3-カルボキサミド誘導体、等の各種清涼剤物質や冷感物質が配合されている。ここで、メントール、カンファー、サリシル酸メチル、シネオール、メントン、スペアミント、ペパーミント、イソプレゴール、等の清涼剤物質は、強い清涼感を付与できるものの、添加量を増加した場合、その蒸散からくる目や鼻に対する刺激が強く、清涼感の持続性も短いことなどの問題があった。一方、新規な冷感物質として乳酸メンチル、3-メントキシプロパン-1, 2-ジオール、p-メンタン-3, 8-ジオール、N-置換-p-メンタン-3-カルボキサミド誘導体、等のp-メンタン骨格を持つ化合物や類縁体等が多数開発されたものの、これらのいくつかは食品やオーラルケア商品には有効であっても、洗髪用品及び身体洗浄剤で

は十分な清涼感を付与できるものではなかった。

[0004] このような清涼剤物質や冷感物質に対する市場の高まりに応えるべく、さらなる新規冷感物質の開発や研究が行われると共に、従来知られた2種以上の清涼剤物質や冷感物質を組み合わせることにより、あるいは冷感物質と他の物質を組み合わせることにより、冷感効果の向上、持続性の改善を図る研究なども行われている。冷感物質と他の物質を組み合わせることにより向上した冷感効果、冷感効果の持続性を得る例としては、例えば3-(1-メントキシ)プロパン-1, 2-ジオールと特定のグリセリンエーテルの併用(下記特許文献1参照)、3-(1-メントキシ)プロパン-1, 2-ジオールと親水性ポリエーテル変性シリコーンの併用(下記特許文献2参照)が挙げられる。また、特定の冷感物質と特定の温感物質とを組み合わせ用い、これにより両性界面活性剤及び第四級窒素含有水溶性高分子を含む、例えば毛髪用洗浄剤組成物に優れた清涼感を付与することも提案されている(下記特許文献3参照)。しかしながら、これらの組成物によれば、ある程度の冷感効果の増加は認められるものの、これによっても、冷感効果は未だ充分なものとは言えず、また持続性も充分なものではないため、さらに冷感効果に優れしかも持続性に優れた冷感物質が求められている。

[0005] このような観点から、特定の冷感物質と温感物質としてのバニルブチルエーテルとを組み合わせ用いた冷感剤組成物(下記特許文献4参照)、L-メントール、L-イソプレゴール、3-(1-メントキシ)プロパン-1, 2-ジオール、パラメンタン-3, 8-ジオール、等のアルコール類やエーテル類である冷感物質とカチオン性界面活性を含有する冷感効果向上組成物(下記特許文献5参照)が提案されている。前者は冷感効果の向上は窺えるが、水溶性高分子ポリマーや多価アルコールとの組み合わせについての開示はなく、冷感剤もアルコールやエーテル類であり、充分といえるまでの冷感効果向上効果が常に奏されるものではない。また、後者はリンスやヘアーコンディショナーへの適用であり、カチオン型界面活性剤が必須成分とされるものである。さらに、温感物質及びカチオン型ポリマーを含有するスカルプケア剤組成物も提案されている(下記特許文献6参照)が、この組成物は頭皮への高いマッサージ効果と温まり感を持続することを提案するに止まり、頭皮への冷感効果に関する記述はない。

[0006] このような背景から、これまでメントールを代表とする清涼剤を含む洗髪及び身体用

洗浄剤において、清涼剤の添加量を抑えて刺激性を抑制しつつ、しかも強い清涼感や冷感効果を持続的に付与したいとする要望は強かった。しかし、従来の技術によっては、この要望に十分に満足できる程度に対応できるものではなかった。

[0007] 一方、N-置換-p-メンタン-3-カルボキサミド誘導体は経皮吸収促進剤として、毛髪洗浄料に応用することが提案され、その際メントールなどの清涼剤との併用について開示されているが、頭皮或いは体皮に対する冷感効果に関する開示はない(下記特許文献7及び8参照)。また、N-置換-p-メンタン-3-カルボキサミド誘導体自体が冷感作用を有する物質である、あるいは清涼化剤として用いられることは公知である(下記特許文献9及び10参照)が、他の冷感物質などとの併用効果についての具体的開示はない。

[0008] 特許文献1:特開昭63-208505号公報

特許文献2:特開昭63-264522号公報

特許文献3:特開平6-107527号公報

特許文献4:特開2000-44924号公報

特許文献5:特開2002-114649号公報

特許文献6:特開2000-19146号公報

特許文献7:特開2001-72605号公報

特許文献8:特開2001-58961号公報

特許文献9:特開昭47-16648号公報

特許文献10:特開平8-283147号公報

[0009] 従って、本発明の目的は、洗髪時あるいは身体洗浄時に清涼感や冷感効果を向上させ、さらにその後においてもその効果を持続させることのできる洗髪及び身体用洗浄剤組成物を提供する事にある。

#### 発明の開示

[0010] 本発明者らは、洗髪剤及び身体洗浄剤に効率的な清涼感を付与する方法を鋭意研究した結果、メントールなどの清涼感物質と冷感物質としてN-置換-p-メンタン-3-カルボキサミド誘導体を併用し、これにアニオン界面活性剤と水溶性高分子ポリマー及び／又は多価アルコールとを配合させて得られる洗髪剤あるいは洗浄剤が、

洗髪時あるいは身体洗浄時における冷感効果の向上効果、即ち向上した清涼感を有し、また洗髪あるいは身体洗浄後においては効果的に冷感効果、即ち清涼感を持続できるものであることを見出した。さらに、上記組成物にバニリルアルキルエーテルなどの温感物質を配合すると冷感効果、とくに洗髪あるいは身体洗浄時及びその後の冷感効果が向上され、向上した清涼感が得られ、しかもその効果が持続されることを見出した。本発明は、これら新知見に基づいて完成されたものである。

[0011] すなわち、本発明は次の通りの洗髪及び身体洗浄剤組成物である。

[1] 次の成分(A)、(B)、(C)及び(D)；

(A)メントール、メントン、カンファー、プレゴール、イソプレゴール、シネオール、ハッカオイル、ペパーミントオイル、スペアーマントオイル、ユーカリプタスオイル、からなる群より選ばれる1種以上の清涼感物質、

(B)下記一般式(I)で示されるN-置換-p-メンタン-3-カルボキサミド誘導体から選ばれる一種以上の冷感物質、

[0012]



[0013] (式中、Rは炭素数1〜10のアルキル基またはアルケニル基を表わす。)

(C)アニオン性界面活性剤から選ばれる一種以上の成分、

(D)水溶性高分子ポリマー及び／又は多価アルコールから選ばれる一種以上の成分、

を含有することを特徴とする洗髪及び身体洗浄剤組成物。

[0014] [2] 成分(A)が、メントールであることを特徴とする上記[1]項記載の洗髪及び身体洗浄剤組成物。

[3] 成分(A)の清涼感物質と成分(B)の冷感物質の割合が重量比で30:70〜99:1であることを特徴とする上記[1]又は[2]項記載の洗髪及び身体洗浄剤組成物。

〔4〕成分(A)の清涼感物質と成分(B)の冷感物質を合計量で、0.001〜2重量%含有することを特徴とする上記〔1〕乃至〔3〕項のいずれかに記載の洗髪及び身体洗浄剤組成物。

[0015] 〔5〕追加成分として、成分(E)として温感物質から選ばれる一種以上の成分を併用することを特徴とする上記〔1〕乃至〔4〕項のいずれかに記載の洗髪及び身体洗浄剤組成物。

[0016] 〔6〕追加成分として、p-メンタン-3, 8-ジオール、乳酸メンチル、メントグリセリンケタール、コハク酸モノメンチル、コハク酸モノメンチルアルカリ金属塩、メントキシアルカノール(アルキル基の炭素数は2〜6である。)、メントキシアルキルエーテル(アルキル基の炭素数は2〜6である。)、メントキシアルカンジオール(アルキル基の炭素数は3〜6である。)、アサイクリックカルボキサミド誘導体から選ばれる一種以上の冷感物質を併用したことを特徴とする上記〔1〕乃至〔5〕項のいずれかに記載の洗髪及び身体洗浄剤組成物。

[0017] 〔7〕成分(E)の温感物質が、バニリルアルキルエーテル(アルキル基の炭素数は1〜6である。)、4-(1-メントキシメチル)-2-(3', 4'-ジヒドロキシフェニル)-1, 3-ジオキソラン、4-(1-メントキシメチル)-2-(2'-ヒドロキシ-3'-メトキシフェニル)-1, 3-ジオキソラン、アルカン酸バニルアミド(アルキル基の炭素数は7〜12である。)、バニリンアルキレングリコールアセタール(アルキレン基の炭素数は3〜6である。)、エチルバニリンアルキレングリコールアセタール(アルキレン基の炭素数は3〜6である。)、カプサイシン、ジヒドロカプサイシン、ジンゲロール、トウガラシ油、トウガラシオレオレジン、ジンジャーオレオレジン、ノニル酸バニルアミド、ジャンプーオレオレジン、サンショウエキス、サンショールーI、サンショールーII、サンショウアミド、黒胡椒エキス、カビシン、ピペリン及びスピラントールの一種以上からなることを特徴とする上記〔5〕項に記載の洗髪及び身体洗浄剤組成物。

[0018] 発明の詳細な説明

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明においては、成分(A)として清涼感物質が使用される。成分(A)の清涼感物質としては、具体的には、メントール、メントン、カンファー、プレゴール、イソプレゴ

ール、シネオール、ハッカオイル、ペパーミントオイル、スペアミントオイル、ユーカリプタスオイル、等が挙げられる。これらは、幾何学的・光学的構造の違いにより効果に違いはあるものの、いずれも冷感効果を有し、清涼感を付与することができるものである。これら清涼感物質は単独で用いられてもよく、2種以上が任意に併用されてもよい。特に、本発明においては、清涼感物質として、清涼感付与効果に優れ、入手も容易なメントールを主成分として用いることが好ましい。

[0019] また、本発明の成分(B)の冷感物質としては、上記一般式(I)で示されるN-置換-p-メントン-3-カルボキサミド誘導体が用いられる。上記一般式(I)において、Rとしては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等のアルキル基、エチニル基、プロペニル基、ブチニル基等のアルケニル基、が挙げられるが、特にメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基が好適である。これら冷感物質は単独で用いられても、2種以上が任意に併用されてもよい。

[0020] 本発明の成分(B)として用いられるN-置換-p-メントン-3-カルボキサミド誘導体は、例えば、p-メントン-3-カルボン酸にチオニルクロライドを作用させて得られるアシドクロライドに、適当量のモノ置換アミン化合物を反応させる方法など、従来から公知の方法により容易に製造することができる。前記アシドクロライドとモノ置換アミン化合物との反応は、例えばアルカリ存在下、室温でスムーズに進行する。N-置換-p-メントン-3-カルボキサミド誘導体は、幾何学異性と光学異性を示し、原料及び製法によって一種の幾何学的異性体または光学的異性体からなるか、あるいは幾何学的異性体または光学的異性体の混合物からなる。N-置換-p-メントン-3-カルボキサミド誘導体は、幾何学的・光学的構造の違いにより効果に違いはあるものの、いずれも冷感効果を示す。

[0021] 本発明の成分(A)の清涼感物質と成分(B)の冷感物質とは、本発明の効果を損なわない範囲において任意の割合で用いることができるが、成分(A)と成分(B)の使用割合は、重量比で30:70-99:1の範囲であることが好ましい。成分(A)の清涼感物質と成分(B)の冷感物質の使用割合がこの範囲であると、清涼感物質による刺激が抑えられ、かつ優れた清涼感効果が得られ、また清涼感の持続性も優れた洗髪ある

いは身体洗浄剤組成物が得られる。成分(A)と成分(B)の使用割合は、より好ましくは70:30〜95:5の範囲である。

[0022] これら成分(A)の清涼感物質及び成分(B)の冷感物質の配合量は、本発明の洗髪あるいは身体洗浄剤組成物がどのような態様、目的で使用されるか、例えば最終製品がシャンプー、リンスインシャンプー、ボディシャンプー、ハンドソープ、洗顔ソープ、リンス、ヘアーコンディショナー、ヘアトリートメント、ヘアパック等、いかなるタイプのものであるかなどに応じ、適宜の量として決定される。成分(A)と成分(B)とを併せた成分(以下、成分(A)+(B)混合冷感物質と記載する場合もある。)の全組成物中の配合量は、併用される成分(A)と成分(B)の安定性や冷感効果を考慮すると、0.001〜2重量%であることが好ましい。

[0023] 本発明において成分(C)として用いられるアニオン界面活性剤は、アニオン界面活性剤であればいずれのものであってもよく、またアニオン界面活性剤は単独で用いられても、2種以上が任意に組み合わせて用いられてもよい。本発明において用いられるアニオン界面活性剤を例示すると、例えば硫酸アルキル、硫酸アルキルエーテル、硫酸アルキルアミドエーテル、硫酸アルキルアリーールポリエーテル、硫酸モノグリセリド、アルキルスルホン酸、アルキルアミドスルホン酸、アルキルアリーールスルホン酸、オレフィンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、アルキルスルホコハク酸、アルキルエーテルスルホコハク酸、アルキルアミドスルホコハク酸、アルキルサクシンアミド酸、アルキルスルホ酢酸、リン酸アルキル、リン酸アルキルエーテル、アシルサルコシン、アシルイセチオン酸及びN-アシルタウリンのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、アミノアルコール塩及びマグネシウム塩、脂肪酸の塩、ココナッツオイル酸、若しくは水素添加したココナッツオイル酸、アシルラクチレート、アルキル-D-ガラクトシディユロニック酸及びそれらの塩、ポリオキシアルキレンエーテルカルボン酸等が挙げられる。なお、本発明においては、アニオン界面活性剤がこれら例示のものに限定されるものではない。

[0024] また、成分(C)アニオン界面活性剤の全組成物に対する配合割合は、使用する製品のタイプ、例えば、シャンプー、リンスインシャンプー、ボディシャンプー、ハンドソープ、洗顔ソープ等に応じ、適宜調整される。一般には、全組成物に対し5〜40重

量%、好ましくは5ー30重量%、特に好ましくは10ー20重量%配合される。これは、5重量%未満では十分な洗浄力が得られず、また40重量%を超えると、適正な粘度が得られないことによる。

[0025] 本発明においては、成分(D)として水溶性高分子ポリマー〔成分(D-1)〕及び／又は多価アルコール〔成分(D-2)〕が用いられる。ここで、成分(D-1)である水溶性高分子ポリマーとしては、水溶性高分子ポリマーであればいずれのものでも使用できるが、カチオン基を含有する水溶性高分子ポリマーが好ましいものである。成分(D-1)の水溶性高分子ポリマーはトリートメント効果のために、また成分(D-2)の多価アルコールは保湿効果のために本発明の洗髪及び身体洗浄剤組成物に含有される。

[0026] 前記カチオン基を含有する水溶性高分子ポリマーとしては、例えば(1)4級化されるか、若しくは非4級化されたビニルピロリドン／ジアルキルアミノアルキルアクリレート若しくはメタクリレートコポリマー、(2)第4アンモニウム基を有するセルロースエーテル誘導体、(3)セルロース高分子若しくは水溶性の第4アンモニウム単量体とのグラフト誘導体を含有するカチオン性セルロース誘導体、(4)4級化したポリサッカライド、(5)ピペラジン部分及び任意に酸素原子、硫黄原子、若しくは窒素原子、若しくは芳香族若しくは複素環で中断されてもよい直鎖若しくは分岐鎖を有する2価のアルキレン若しくはヒドロキシアルキレン基を含有する高分子、若しくは酸化、及び／若しくは4級化された前記の高分子、(6)任意に架橋及び／又はアルキル化された水溶性のポリアミノアミド、(7)ポリアルキレンポリアミンとポリカルボン酸との縮合によって得られるポリアミノアミド誘導体をその後に2官能性薬剤によるアルキル化したもの、(8)2個の第1アミン基と、少なくとも1個の第2アミン基とジカルボン酸を有するポリアルキレンポリアミンとの反応によって得られる高分子、(9)20,000から3,000,000の分子量を有するメチルジアリルアミン、若しくはジメチルジアリルアンモニウムの環状高分子、(10)メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋ポリマー、(11)第4ポリアンモニウム高分子、(12)アクリル酸、若しくはメタクリル酸エステル若しくはアミドから得られるホモポリマー若しくはコポリマー、(13)ビニルピロリドン及びビニルイミダゾールの第4ポリマー、(14)ポリアミン、(15)ポリアルキレンイミン、(16)ビニルピロリドン若しくはビニルピリジン部分を含有する高分子、(17)ポリアミンとエピク



ロルヒドリンとの縮合物、(18)ポリウレイレン、(19)キチン誘導体から選択されるポリアミン、ポリアミノアミド、若しくは第4ポリアンモニウム等が挙げられる。

- [0027] 成分(D-1)の水溶性高分子ポリマーは、単独で用いられても、2種以上が任意に併用されてもよい。

また、成分(D-1)の水溶性高分子ポリマーの組成物への配合量は、使用する製品のタイプ、例えば、シャンプー、リンスインシャンプー、ボディシャンプー、ハンドソープ、洗顔ソープ、リンス、ヘアーコンディショナー、ヘアトリートメント、ヘアパック等に応じ、適宜調整できる。一般には、全組成物量に基づいて0.01〜5重量%、好ましくは0.05〜2重量%、特に好ましくは0.1〜1重量%配合される。水溶性高分子ポリマーの配合量が0.01重量%未満であると、トリートメント効果がないという問題が生じることがあり、また5重量%を超える場合には、ごわつき感がおきるという問題が生じることがある。

- [0028] さらに成分(D-2)の多価アルコールとしては、多価アルコールであればいずれのものでも使用できる。これら多価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、イソプレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2-ブテン-1,4-ジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール等の2価のアルコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール等の3価のアルコール；ペンタエリスリトール等の4価のアルコール；キシリトール等の5価のアルコール；ソルビトール、マンニトール等の6価のアルコール；ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ジグリセリン、ポリエチレングリコール、トリグリセリン、テトラグリセリン、ポリグリセリン等の多価アルコール重合体等が挙げられる。この中でも特にグリセリン、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコールが好ましい。

- [0029] これら成分(D-2)の多価アルコールは、単独で用いられてもよく、2種以上が任意に併用されてもよい。

また、成分(D-2)の多価アルコールの組成物への配合量は、使用する製品のタイプ、例えば、シャンプー、リンスインシャンプー、ボディシャンプー、ハンドソープ、洗

顔ソープ、リンス、ヘアーコンディショナー、ヘアトリートメント、ヘアパック等に応じ、適宜調整できる。一般には、成分(C)のアニオン界面活性剤及びその他に使用した界面活性剤の合計含有量と、成分(D-2)の多価アルコールの含有量との重量比で、通常、界面活性剤/多価アルコールが80/20〜99/1、好ましくは85/15〜98/2、より好ましくは90/10〜96/4となる範囲で用いられる。多価アルコールの含有量が前記割合より少ない場合には保湿効果がないという問題が生じる場合があり、また前記割合より多い場合には、べとつき感がおきるという問題が生じることがある。

[0030] 本発明においては、追加分として、p-メントン-3, 8-ジオール、乳酸メンチル、メントグリセリンケタール、コハク酸モノメンチル、コハク酸モノメンチルアルカリ金属塩、メントキシアルカノール(アルキル基の炭素数は2〜6である。)、メントキシアルキルエーテル(アルキル基の炭素数は2〜6である。)、メントキシアルカンジオール(アルキル基の炭素数は3〜6である。)、アサイクリックカルボキサミド誘導体から選ばれる一種以上の冷感物質を洗髪及び身体洗浄剤組成物に添加することができる。本発明の洗髪及び身体洗浄剤組成物にこれら追加分の冷感物質が添加されることにより、冷感効果の更なる向上が見られる。コハク酸モノメンチルアルカリ金属塩において、アルカリ金属としては、例えば、ナトリウム、カリウム、等が挙げられる。また、メントキシアルカノール及びメントキシアルキルエーテルにおいて、炭素数2〜6のアルキル基としては、例えば、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、等が挙げられる。さらに、メントキシアルカンジオールにおいて炭素数3〜6のアルキル基としては、例えば、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、等が挙げられる。さらに、アサイクリックカルボキサミド誘導体の具体例としては、N-メチル-2, 2-イソプロピルメチル-3-メチルブタンアミドが挙げられる。これら冷感物質は単独で用いてもよいが、2種以上が任意に併用されてもよい。

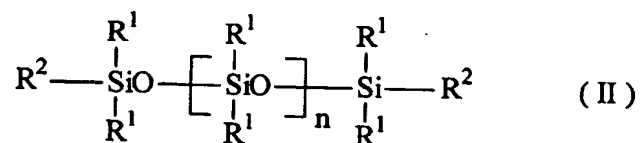
[0031] 本発明においては、追加分の一つとして成分(E)の温感物質を洗髪及び身体洗浄剤組成物に添加することができる。本発明の洗髪及び身体洗浄剤組成物において温感物質が添加されることにより、冷感効果の更なる向上が見られ、清涼感が増大する。また温感物質の添加により、単に冷感効果の増大のみでなく、頭皮、体皮の血

液循環の増大感、薬効感なども感じられるようになる。成分(E)の温感物質としては、従来温感物質として知られたいずれのものも使用できる。例えば、バニリルアルキルエーテル(アルキル基の炭素数は1〜6である。)、4-(1-メントキシメチル)-2-(3', 4'-ジヒドロキシフェニル)-1, 3-ジオキソラン、4-(1-メントキシメチル)-2-(2'-ヒドロキシ-3'-メトキシフェニル)-1, 3-ジオキソラン、アルカン酸バニルアミド(アルキル基の炭素数は7〜12である。)、バニリンアルキレングリコールアセタール(アルキレン基の炭素数は3〜6である。)、エチルバニリンアルキレングリコールアセタール(アルキレン基の炭素数は3〜6である。)、カプサイシン、ジヒドロカプサイシン、ジンゲロール、トウガラシ油、トウガラシオレオレジン、ジンジャーオレオレジン、ノニル酸バニルアミド、ジャンプーオレオレジン、サンショウエキス、サンショールーI、サンショールーII、サンショウアミド、黒胡椒エキス、カビシン、ピペリン及びスピラントール、等が挙げられる。バニリルアルキルエーテルにおいて、炭素数1〜6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、等が挙げられる。アルカン酸バニルアミドにおいて、炭素数7〜12のアルキル基としては、例えば、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、等が挙げられる。さらに、バニリンアルキレングリコールアセタール及びエチルバニリンアルキレングリコールアセタールにおいて、炭素数3〜6のアルキレン基としては、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキセレン基、等を挙げることができる。この中でもバニリルアルキルエーテルが好ましく、特にバニリルブチルエーテルが好ましいものである。これら温感物質は単独で用いられてもよいが、2種以上が任意に併用されてもよい。本発明においては、バニリルアルキルエーテルなどの温感物質は、温感物質の配合により温感効果が付与されない範囲であればよく、通常、成分(A)の清涼感物質と成分(B)の冷感物質との合計総量に対し、重量で0.001〜2.0倍量、好ましくは、重量で0.01〜1.0倍量の配合量とされる。

[0032] また、本発明の洗髪及び身体用洗浄剤組成物には、更に必要に応じて成分(F)としてシリコーン類が配合されてもよい。シリコーン類の配合により、毛髪のさらさら感を得ることができる。シリコーン類としては、下記一般式(II)で表わされるメチルポリシロ

キサンが好ましい。

[0033]



[0034] (式中、 $\text{R}^1$ はメチル基又はフェニル基を示し、 $\text{R}^2$ はメチル基又はヒドロキシル基を示し、 $n$ は100〜2000の数を示す。)

[0035] 成分(F)のシリコーン類は、1種以上を用いることができ、全組成中に0.01〜10重量%、特に0.1〜5重量%、更に0.5〜3重量%配合するのが好ましい。

[0036] 本発明の洗髪及び身体洗浄剤組成物には、前記成分のほか、例えば前記以外の界面活性剤、油剤、一価アルコール、染料、還元剤、酸化剤、金属キレート剤、抗酸化剤、粘度調整剤、防腐剤、動植物抽出物、消炎剤、殺菌剤、抗フケ剤、酸化防止剤、パール化剤、紫外線吸収剤、保湿剤、有機又は無機塩、pH調整剤、色素、溶剤、香料、その他カプセル類などを適宜配合できる。

[0037] 本発明の洗髪及び身体洗浄剤組成物のpHは、2〜12、特に4〜8であることが好ましい。

本発明の洗髪及び身体洗浄剤組成物は、通常の方法に従って製造でき、例えば、シャンプー、ドライシャンプー、リンスインシャンプー、コンデショニングシャンプー等の毛髪洗浄剤組成物、リンス、ヘアーコンディショナー、ヘアトリートメント、ヘアパック等の洗髪用化粧品組成物、ボディシャンプー、ハンドソープ、洗顔ソープ等の身体洗浄剤用組成物として適用される。

[0038] 発明の効果

本発明の洗髪及び身体洗浄剤組成物を用いて洗髪或いは身体を洗浄する際に、目や鼻への刺激が少なく、また従来に増しての強い清涼感を実感させることができ、またこの良好な清涼感効果を持続させることができる。即ち、本発明の組成物は、刺激性なく、洗髪或いは洗浄時の頭皮及び体皮に心地よい冷涼刺激感を与え、タオル等によって頭部等を乾燥した後もその爽涼感を長く持続させることができるものである。

。

### 発明を実施するための最良の形態

[0039] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

[0040] 実施例1及び比較例1

下記表1に示した処方により、実施例1及び比較例1の透明シャンプーを常法により調製した。

[0041]

表 1 (透明シャンプーの処方)

	実施例 1	比較例 1
ポリクオタニウム-10 <sup>1)</sup>	10	10
ラウレス硫酸Na <sup>2)</sup> (30%水溶液)	400	400
ココアンホ酢酸Na <sup>3)</sup> (40%水溶液)	100	100
コカミドDEA <sup>4)</sup>	20	20
1, 3-ブチレングリコール	20	20
クエン酸	3.5	3.5
塩化ナトリウム	1	1
メチルパラベン	2	2
プロピルパラベン	1	1
エデト酸四ナトリウム	1	1
精製水	431.5	431.5
1-メントール	4	5
N-エチル-p-メンタン-3-カルボキサミド	1	-
フローラル系香料	5	5
合 計	1000	1000

- 1) 塩化O- [2-ヒドロキシ-3-(トリメチルアンモニオ) プロピル] ヒドロキシアセチルセルロース
- 2) ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム
- 3) ヤシ油アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシアチルイミダゾリニウムベタインナトリウム
- 4) ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド

## [0042] 試験例1

実施例1又は比較例1のシャンプー10gを用いて、6名のパネラー(健常者の男性4名及び女性2名)が各々洗髪を行い、洗髪直後及びドライタオル後における実施例1と比較例1のシャンプーの清涼感の比較を行った。なお、実施例1のシャンプーによる洗髪と比較例1のシャンプーによる洗髪は別の日に実施された。結果を表2に示す。

[0043]

表 2

	実施例1の方が強い 清涼感を有する	比較例1の方が強い 清涼感を有する	同等の清涼感である
洗髪直後	5 / 6	0	1 / 6
タオルドライ後	5 / 6	0	1 / 6

[0044] 表2に示されるように、パネラー6名中5名が、洗髪直後、タオルドライ後ともに実施例1のシャンプーが比較例1のシャンプーに比べ強い清涼感を有すると回答した。このことから、本発明の毛髪洗浄剤組成物は比較毛髪洗浄剤組成物に比べ、清涼感の強度及び持続性に優れていることが分かる。

## [0045] 実施例2、比較例2及び比較例3

下記表3に示した処方により、実施例2及び比較例2及び3のパールシャンプーを常法により調製した。

[0046]

表 3 (パールシャンプー処方)

	実施例 2	比較例 2	比較例 3
ポリクオタニウム-10	5	5	5
ラウレス硫酸Na (30%水溶液)	300	300	300
ラウレス-3酢酸Na (30%水溶液)	100	100	100
ココミドDEA	40	40	40
グリコールジステアレート	10	10	10
クエン酸	2	2	2
塩化ナトリウム	5	5	5
メチルパラベン	2	2	2
プロピルパラベン	1	1	1
BHT <sup>5)</sup>	0.5	0.5	0.5
エデト酸四ナトリウム	1	1	1
精製水	527.5	527.5	527.5
l-メントール	2.5	3	-
N-エチル-p-メンタン-3-カルボキサミド	0.5	-	3
シトラス系香料	3	3	3
合 計	1000	1000	1000

5) 2, 6-ジ-tert-ブチル4-メチルフェノール

[0047] 試験例2

実施例2及び比較例2のシャンプー各10gを用いて、8名のパネラー(健常者の男



性6名及び女性2名)が洗髪を行い、洗髪直後における実施例2のシャンプーと比較例2のシャンプーの清涼感の比較を行った。なお、実施例2のシャンプーによる洗髪と比較例2のシャンプーによる洗髪は、別の日に実施された。結果を表4に示す。

[0048]

表 4

	実施例2の方が強い 清涼感を有する	比較例2の方が強い 清涼感を有する	同等の清涼感である
洗髪直後	5 / 8	1 / 8	2 / 8

[0049] 表4に示されるように、パネラー8名中5名が、実施例2のシャンプーが強い清涼感を有すると回答した。このことから、1-メントールとN-エチル-p-メンタン-3-カルボキサミドの併用により、刺激性を有する1-メントールの量を減らしながら清涼感の向上が図られることが分る。

[0050] 試験例3

実施例2又は比較例3のシャンプー10gを用いて、8名のパネラー(健常者の男性6名及び女性2名)が各々洗髪を行い、洗髪直後における実施例2のシャンプーと比較例3のシャンプーの清涼感の比較を行った。なお、実施例2のシャンプーによる洗髪と比較例3のシャンプーによる洗髪は、別の日に実施された。結果を表5に示す。

[0051]

表 5

	実施例2の方が強い 清涼感を有する	比較例3の方が強い 清涼感を有する	同等の清涼感である
洗髪直後	8 / 8	0	0

[0052] 表5に示されるように、パネラー8名全員が、実施例2のシャンプーが強い清涼感を有すると回答した。このことから、1-メントールとN-エチル-p-メンタン-3-カルボキサミドとの併用により、N-エチル-p-メンタン-3-カルボキサミドを冷感剤として用いる場合に比べ、明らかな清涼感の強度向上が図られることが分る。

[0053] 実施例3、実施例4及び比較例4

下記表6に示した処方により、実施例3、実施例4及び比較例4の透明シャンプーを常法により調製した。

[0054]

表6 (透明シャンプーの処方)

	実施例 3	実施例 4	比較例 4
ポリクオタニウムー10	10	10	10
ラウレス硫酸Na (30%水溶液)	300	300	300
ラウロイルサルコシンNa (30%水溶液)	50	50	50
コカミドプロピルベタイン	100	100	100
コカミドDEA	40	40	40
1, 3-ブチレングリコール	20	20	20
クエン酸	3	3	3
メチルパラベン	2	2	2
プロピルパラベン	0.5	0.5	0.5
エデト酸二ナトリウム	1	1	1
精製水	463.5	463.5	463.5
1-メントール	6.4	6.3	7
N-エチル-p-メンタン-3-カルボキサミド	0.6	0.6	-
バニリルブチルエーテル	-	0.1	-
シトラス系香料	3	3	3
合 計	1000	1000	1000

[0055] 試験例4

実施例3及び比較例4のシャンプー各10gを用いて、10名のパネラー（健常者の男性10名）が洗髪を行い、洗髪直後における実施例3のシャンプーと比較例4のシャンプーの清涼感の比較を行った。なお、実施例3のシャンプーによる洗髪と比較例4のシャンプーによる洗髪は、別の日に実施された。結果を表7に示す。

[0056]

表 7

	実施例 3 の方が強い 清涼感を有する	比較例 4 の方が強い 清涼感を有する	同等の清涼感である
洗髪直後	7 / 1 0	1 / 1 0	2 / 1 0

[0057] 表7に示されるように、パネラー10名中7名が、実施例3のシャンプーが比較例4のシャンプーに比べ強い清涼感を有すると回答した。このことから、1-メントールとN-エチル-p-メンタン-3-カルボキサミドの併用により、刺激性を有する1-メントールの量を減らしながら清涼感の向上がなされることが分る。

[0058] 試験例5

実施例4又は比較例4のシャンプー10gを用いて、10名のパネラー（健常者の男性10名）が各々洗髪を行い、洗髪直後における実施例4のシャンプーと比較例4のシャンプーの清涼感の比較を行った。なお、実施例4のシャンプーによる洗髪と比較例4のシャンプーによる洗髪は、別の日に実施された。結果を表8に示す。

[0059]

表 8

	実施例 4 の方が強い 清涼感を有する	比較例 4 の方が強い 清涼感を有する	同等の清涼感である
洗髪直後	8 / 1 0	1 / 1 0	1 / 1 0

[0060] 表8に示されるように、パネラー10名中8名が、実施例4のシャンプーが比較例4のシャンプーに比べ強い清涼感を有すると回答した。なお、実施例4のシャンプーが強い清涼感を有すると回答した8名のパネラーの清涼感についてのコメント（複数回答）

は以下の内容であった。

- [0061] どちらかといえば冷感である……2名  
どちらかといえば温感である……6名  
血行促進したような感じがする……5名  
地肌に爽快感があった……6名  
薬効感があった……4名

- [0062] 以上のことから、1-メントール及びN-エチル-p-メンタン-3-カルボキサミドに加え、バニリルブチルエーテルを併用することにより、清涼感とともに、バニリルブチルエーテルを加えない場合に比べ、肌に好ましい効果を有するシャンプーであるとの印象を与えるものであることが分る。

- [0063] 実施例5及び比較例5

下記表9に示した処方により実施例5及び比較例5の石鹼タイプボディーソープを常法により調製した。

[0064]

表 9 (石鹼タイプボディーソープ処方)

	実施例 5	比較例 5
ラウリン酸	25	25
ミリスチン酸	75	75
パルミチン酸	25	25
オレイン酸	25	25
ラウロイルジエタノールアミド	50	50
グリセリン	200	200
水酸化カリウム	36	36
メチルパラベン	2	2
BHT	0.5	0.5
エデト酸四ナトリウム	1	1
精製水	548.5	548.5
1-メントール	4	5
N-エチル-p-メンタン-3-カルボキサミド	1	-
シトラス系香料	7	7
合 計	1000	1000

## [0065] 試験例6

表9に示した実施例5又は比較例5のボディーソープ10gを綿タオルにのぼして身体洗浄し、洗浄直後における実施例5のボディーソープと比較例5のボディーソープの清涼感の比較を、15名のパネラー(健常者の日本パネラー6名及びシンガポール

パネラー9名)により行った。なお、実施例5のボディーソープによる洗浄と比較例5のボディーソープによる洗浄は別の日に実施した。結果を表10に示す。

[0066]

表 10

	実施例5の方が強い 清涼感を有する	比較例5の方が強い 清涼感を有する	同等の清涼感である
洗浄直後	12 / 15	2 / 15	1 / 15

[0067] 表10に示されるように、パネラー15名中12名が、実施例5のボディーソープが比較例5のボディーソープに比べ強い清涼感を有すると回答した。このことから、1-メントールとN-エチル-p-メンタン-3-カルボキサミドの併用により、刺激性を有する1-メントールの量を減らしながら清涼感の向上がなされることが分る。

[0068] 実施例6及び比較例6

下記表11に示した処方により実施例6及び比較例6のハンドソープを常法により調製した。

[0069]

表 1 1 (ハンドソープ処方)

	実施例 6	比較例 6
N-ラウロイル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン (30%水溶液)	200	200
N-ラウロイルメチルタウリンナトリウム (30%水溶液)	100	100
ラウリン酸トリエタノールアミン	100	100
ミリスチン酸トリエタノールアミン	100	100
ラウリルイミダゾリニウムベタイン	50	50
ラウロイルジエタノールアミド	50	50
プロピレングリコール	70	70
メチルパラベン	2	2
BHT	0.5	0.5
エデト酸四ナトリウム	1	1
精製水	316.5	316.5
l-メントール	6	7
N-エチル-p-メンタン-3-カルボキサミド	1	-
シトラス系香料	3	3
合 計	1000	1000

## [0070] 試験例7

表11に示した実施例6又は比較例6のハンドソープ2gを手にとり、水道水で適度に水分を補って両手で十分に泡立てて洗浄した後、水道水で十分に洗い流して、洗い

流し直後における実施例6のハンドソープと比較例6のハンドソープの清涼感の比較を行った。なお、洗浄試験は3時間の間隔をあけ、6人のパネラー（健常者の女性2名及び男性4名）により実施した。結果を表12に示す。

[0071]

表 12

	実施例6の方が強い 清涼感を有する	比較例6の方が強い 清涼感を有する	同等の清涼感である
洗浄直後	4 / 6	1 / 6	1 / 6

[0072] 表12に示されるように、パネラー6名中4名が、実施例6のハンドソープが比較例6のハンドソープ強い清涼感を有すると回答した。このことから、1-メントールとN-エチル-p-メンタン-3-カルボキサミドの併用により、刺激性を有する1-メントールの量を減らしながら清涼感の向上がなされることが分る。



## 請求の範囲

[1] 次の成分(A)、(B)、(C)及び(D)；

(A)メントール、メントン、カンファー、プレゴール、イソプレゴール、シネオール、ハッカオイル、ペパーミントオイル、スペアミントオイル及びユーカリプタスオイルからなる群より選ばれる1種以上の清涼感物質、

(B)一般式(I)：



(式中、Rは炭素数1～10のアルキル基またはアルケニル基を表わす。)

で示されるN-置換-p-メンタン-3-カルボキサミド誘導体から選ばれる一種以上の冷感物質、

(C)アニオン性界面活性剤から選ばれる一種以上の成分、

(D)水溶性高分子ポリマー及び／又は多価アルコールから選ばれる一種以上の成分、

を含有することを特徴とする洗髪及び身体洗浄剤組成物。

[2] 成分(A)が、メントールであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の洗髪及び身体洗浄剤組成物。

[3] 成分(A)の清涼感物質と成分(B)の冷感物質の割合が重量比で、30:70～99:1であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の洗髪及び身体洗浄剤組成物。

[4] 成分(A)の清涼感物質と成分(B)の冷感物質の合計量が、0.001～2重量%であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の洗髪及び身体洗浄剤組成物。

[5] 追加分成分として成分(E)温感物質から選ばれる一種以上の成分を併用したことを

特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の洗髪及び身体洗浄剤組成物。

- [6] 追加成分として、p-メントナン-3, 8-ジオール、乳酸メンチル、メントングリセリンケタール、コハク酸モノメンチル、コハク酸モノメンチルアルカリ金属塩、メントキシアルカノール(アルキル基の炭素数は2-6である。)、メントキシアルキルエーテル(アルキル基の炭素数は2-6である。)、メントキシアルカンジオール(アルキル基の炭素数は3-6である。)、アサイクリックカルボキサミド誘導体から選ばれる一種以上の冷感物質を併用したことを特徴とする請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記載の洗髪及び身体洗浄剤組成物。

- [7] 成分(E)の温感物質が、バニリルアルキルエーテル(アルキル基の炭素数は1-6である。)、4-(1-メントキシメチル)-2-(3', 4'-ジヒドロキシフェニル)-1, 3-ジオキソラン、4-(1-メントキシメチル)-2-(2'-ヒドロキシ-3'-メトキシフェニル)-1, 3-ジオキソラン、アルカン酸バニルアミド(アルキル基の炭素数は7-12である。)、バニリンアルキレングリコールアセタール(アルキレン基の炭素数は3-6である。)、エチルバニリンアルキレングリコールアセタール(アルキレン基の炭素数は3-6である。)、カプサイシン、ジヒドロカプサイシン、ジンゲロール、トウガラシ油、トウガラシオレオレジン、ジンジャーオレオレジン、ノニル酸バニリルアミド、ジャンプーオレオレジン、サンショウエキス、サンショールーI、サンショールーII、サンショウアミド、黒胡椒エキス、カビシン、ピペリン及びスピラントールの一種以上からなることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の洗髪及び身体洗浄剤組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008425

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/075, A61K7/50, C11D3/20, C11D3/37, C11D3/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/075, A61K7/50, C11D3/20, C11D3/37, C11D3/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-44924 A (Takasago International Corp.), 15 February, 2000 (15.02.00), Claims; Par. Nos. [0014], [0045], [0049] & EP 988852 A2 & US 6328982 B1	1-7
Y	JP 3-53849 A (Warner-Lambert Co.), 07 March, 1991 (07.03.91), Claims; page 5, upper left column, lines 4 to 10 & GB 2233873 A & US 5009893 A	1-7
Y	JP 2000-290151 A (Sunstar Inc.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims; Par. Nos. [0004], [0026] (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 July, 2004 (02.07.04)

Date of mailing of the international search report  
17 August, 2004 (17.08.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008425

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 47-16648 A (Wilkinson Sword Ltd.), 21 September, 1972 (21.09.72), Claims; page 2, upper left column, line 7 to upper right column, line 10; examples 21, 42 & DE 2205255 A & FR 2127013 A & GB 1351762 A	1-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A61K7/075, A61K7/50, C11D3/20, C11D3/37, C11D3/50

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A61K7/075, A61K7/50, C11D3/20, C11D3/37, C11D3/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-44924 A (高砂香料工業株式会社) 2000.02.15, 特許請求の範囲、段落【0014】、【0045】、【0049】 & EP 988852 A2 & US 6328982 B1	1-7
Y	JP 3-53849 A (ワーナー・ランバート・コンパニー) 1991.03.07, 特許請求の範囲、5頁左上欄4行~10行 & GB 2233873 A & US 5009893 A	1-7
Y	JP 2000-290151 A (サンスター株式会社)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.07.2004

国際調査報告の発送日

17.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福井 悟

4N

9160

電話番号 03-3581-1101 内線 3402

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	<p>2000. 10. 17, 特許請求の範囲、段落【0004】、【0026】 (ファミリーなし)</p> <p>JP 47-16648 A (ウイルキンソン ソード リミテッド) 1972. 09. 21, 特許請求の範囲、2頁左上欄7行~右上欄10行、実施例21、42 &amp; DE 2205255 A &amp; FR 2127013 A &amp; GB 1351762 A</p>	1-7